



TITLE:

8.電解質水溶液における水の動的構造の低振動数ラマン散乱による研究(お茶の水女子大学大学院理学研究科物理学専攻,修士論文題目・アブストラクト(1990年度))

AUTHOR(S):

王, 研

CITATION:

王, 研. 8.電解質水溶液における水の動的構造の低振動数ラマン散乱による研究(お茶の水女子大学大学院理学研究科物理学専攻,修士論文題目・アブストラクト(1990年度)). 物性研究 1991, 56(6): 721-723

ISSUE DATE:

1991-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/94630>

RIGHT:

は、フラクタル格子上的の局在励起状態を指す。しかし、これらの結晶は、パーコレーション濃度よりかなり磁性イオン濃度が高く、系のつながりはフラクタルではないため、このような解釈は無理であるように思われる。ここでは、クロスオーバー現象に関しては、非磁性イオンの存在がスピン波の伝搬を妨げるという観点から、定性的な解釈を試みた。また、新たに観測されたモードに関しては、現在、解釈を検討中であるが、希釈されたことによる何らかの効果ではないかと考えている。

$c < c_p$ の場合 ($c = 0.15$)、系の励起状態は非干渉性非弾性散乱により観測される。測定されたエネルギースペクトルには5つのピークが観測された。これらのピークは、この結晶の交換相互作用を $J = 0.36 \text{ meV}$ とすると、孤立した2-スピンクラスター内の磁気励起に対応させることができる。また、その散乱強度も、2-スピンクラスター内の励起に対する散乱断面積の計算結果と一致した。これらの解析結果より、この結晶中の2-スピンクラスター内の磁気励起を観測することができたといえる。この実験は、このような希薄な磁性体中の磁気励起に対しても、中性子非弾性散乱が十分適用できることが明らかになったという点で重要と思われる。

8. 電解質水溶液における水の動的構造の 低振動数ラマン散乱による研究

王 研

水は地球の表面に豊富に存在しており、あらゆる生体系を支えるために必要不可欠の媒体である。物理学や物理化学の進歩により、水のもつ多くの特異的性質が水の分子構造および分子間相互作用によるものであることが理解されてきている。更に、水の特異性が生物にとって本質的なものであることも認識され始めている。しかし、水の構造、水と物質との相互作用など基礎的な物性に関する理解はまだ十分ではなく、多方面からのアプローチが期待されているところである。

本研究では、水の構造を理解するために、電解質水溶液に関するデータが大変有用であるという考え方を出発点とした。生体の体液中に主として Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- などのイオンが含まれるということも注意して、これらのイオンを含む6種類の塩化物の電解質水溶液を用いて、イオンの存在およびイオン濃度が水の動的構造にどのような影響を与えるかを低振動数ラマン分光の手段で調べた。

具体的には、 LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CaCl_2 および MgCl_2 の6種類の塩化物を用いて、それぞれ色々な濃度（モル比 0~0.11）の電解質水溶液試料を作って、30℃で、その低振動数ラマンスペクトル $I(\omega)$ を測定した。実測したスペクトルに含まれているモードを視覚的にもよくわかるようにするために、散乱強度の振動数スペクトル $I(\omega)$ を分極率近似により、系の動的感受率の虚数部 $\chi''(\omega)$ に直す。更に、この $\chi''(\omega)$ が束縛並進による2つの減衰振動モードと配向緩和による1つの緩和モードとの重ね合わせと仮定し、非線形最小2乗法を用いて解析した。フィッティングの結果より、減衰振動モードの固有振動数 ω_z, ω_s と減衰定数 γ_z, γ_s および配向緩和モードの配向緩和時間 τ という5つのパラメーターが得られた。

実測した低振動数ラマンスペクトルとそれにより解析した結果から、次のようなことがわかった。

1. 190cm^{-1} 付近のモードは水分子のペンタマーを考えたとき、水分子間の伸縮振動によるものと考えられているが、このモードは塩化物水溶液の濃度の増加と共に幅が段々広がり、ピークの位置はわずかに低振動数側にシフトする。

2. 70cm^{-1} 付近のモードは水分子のペンタマーを考えたとき、水分子間の変角振動によるものと考えられているが、このモードは水に溶けた塩化物の種類およびその濃度による変化はほとんど見られなかった。

3. 水分子のもつ分極の配向緩和による配向緩和時間は、電解質水溶液の種類およびその濃度に対して最も敏感に変化した。水の配向緩和時間に関して次のことがわかった。

a. 電解質水溶液の濃度の増加と共に、緩和時間が遅くなる。これは水溶液がイオンの数の増加によって構造化すると考えられる。

b. NaCl 水溶液以外の塩化物水溶液の緩和時間は濃度の増加と共に直線的に変化する。ところが、 NaCl 水溶液では濃度モル比 0.05 付近で緩和時間が直線から外れることが見つかった。これは Na^+ イオンは濃度モル比 0.05 付近の水和構造に何かの変化があったと思われる。

c. 陽イオンの半径が小さく、また電荷量が大きいくほど、緩和時間が遅くなる。すなわち、イオンと水分子の相互作用が強くなるほど、水溶液が構造化する。イオン半径としては Stokes 半径がよく、陽イオンの Stokes 半径を用いると、これら水溶液中の水の配向緩和時間はイオンの結晶半径および電荷量と関係なく、同じ濃度であれば、この Stokes 半径に比例することがわかった。

d. NMR 等の実験では、 K^+ , Rb^+ など半径が大きいイオンは水和する時、水の構造を破壊するイオン、つまり緩和を速くするイオンとされているが、しかし本研究では、これらすべての電解質水溶液中の水の配向緩和時間は純水のものより遅くなった。これについて、考えられることは、低振動数ラマン散乱と NMR では観測される物理量が異なるということである。NMR では水素結合の個々のプロトンの核スピンの緩和をスピン-格子の相互作用を通して測定するのにたいして、ラマン分光で得られた配向緩和時間では、励起光の波長 4880 Å の約 1/10 程度 ~ 500 Å 程度にわたる水の分極ゆらぎの平均値を見ていることによるものと思われる。つまりラマン分光での緩和時間^[1]は水のクラスターの動きに関する量であると思われる。

○学習院大学大学院自然科学研究科物理学専攻

- | | |
|---|-------|
| 1. 有機導体 (MDT-TTF) ₂ Au(CN) ₂ の低温電子状態 | 小林 義明 |
| 2. 有機物超伝導体 κ - (BEDT-TTF) ₂ X (X = Cu(NCS) ₂ , Cu[N(CN) ₂]Br) における VORTEX 状態 | 坂尾 勝利 |
| 3. 有機超伝導体 β = (BEDT = TTF) ₂ I ₃ におけるアニール効果
— ¹ H-NMR 吸収線の解析 — | 鈴木 久美 |
| 4. 水素および酸素イオンの電子励起脱離 (運動エネルギー分布の測定) | 鈴木 俊之 |
| 5. アモルファス 3d 遷移金属 (Fe, Co, Ni, Cu)/Zr 組成変調膜における原子相互拡散と構造緩和 | 村田 全克 |
| 6. 反復法の物理的解釈 | 柳沢 匡史 |
| 7. ¹ H および ¹³ C の核磁気緩和から見た有機導体 (BEDT-TTF) ₂ X 系の低温電子状態 | 渡部 政 |